

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 10-114635

(43)Date of publication of application : 06.05.1998

(51)Int.Cl.

A61K 7/13

(21)Application number : 09-035507

(71)Applicant : SHISEIDO CO LTD

(22)Date of filing : 04.02.1997

(72)Inventor : HASHIMOTO YUKIKO  
FUKUI HIROSHI  
YASUDA MASAOKI

(30)Priority

Priority number : 08235914 Priority date : 19.08.1996 Priority country : JP

**(54) HAIR-DYEING COMPOSITION**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition of which the hair-dyeing effect is increased with reduced use of hydrogen peroxide and marked alleviation of irritation to skin by adding a powder to a hair dye and is useful for fashionable hair dyeing.

SOLUTION: In this hair-dyeing composition, (A) the first agent containing the dye and/or (B) the second agent containing the oxidizing agent are combined with (C) a powder. In the case that the component A is an oxidation dye and/or a direct dye, the component B is hydrogen peroxide and they are mixed and used, the pH of the dyeing system is adjusted to 5-12 and fine particles of metal oxide or silicate mineral or a sol such as silica sol or alumina sol having an average particle size of  $\leq 200\text{nm}$  are preferably used as a component C.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-114635

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

A 6 1 K 7/13

識別記号

F I

A 6 1 K 7/13

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-35507

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月4日

(31) 優先権主張番号 特願平8-235914

(32) 優先日 平8(1996) 8月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001959

株式会社資生堂

東京都中央区銀座7丁目5番5号

(72) 発明者 橋本 有紀子

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株  
式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72) 発明者 福井 寛

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株  
式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72) 発明者 安田 正明

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株  
式会社資生堂第一リサーチセンター内

(74) 代理人 弁理士 ▲高▼野 俊彦 (外1名)

(54) 【発明の名称】 染毛剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 染毛効果が高く、皮膚への刺激性が大いに緩和され、第1剤の酸化防止効果、増粘効果及び毛髪に対する濡れ性が向上した優れた染毛剤組成物を提供すること。

【解決手段】 染料を含む第1剤及び／又は酸化剤を含む第2剤が、粉末を含有することを特徴とする染毛剤組成物である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 染料を含む第1剤及び／又は酸化剤を含む第2剤が、粉末を含有することを特徴とする染毛剤組成物。

【請求項2】 前記染料が酸化染料及び／又は直接染料であること特徴とする請求項1記載の染毛剤組成物。

【請求項3】 前記酸化剤が過酸化水素であること特徴とする請求項1又は2記載の染毛剤組成物。

【請求項4】 前記第1剤と第2剤を混合して使用する場合のpHが5～12となることを特徴とする請求項1、2又は3記載の染毛剤組成物。

【請求項5】 前記粉末が平均粒径200nm以下の微粒子であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の染毛剤組成物。

【請求項6】 前記粉末が平均粒径20nm以下の微粒子であることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の染毛剤組成物。

【請求項7】 前記粉末が金属酸化物又はケイ酸塩鉱物であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載の染毛剤組成物。

【請求項8】 前記粉末がゾルであることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の染毛剤組成物。

【請求項9】 前記ゾルがシリカゾル又はアルミナゾルであることを特徴とする請求項8記載の染毛剤組成物。

【請求項10】 前記粉末が前記第1剤に含有されていて、その系で粉末表面がマイナスに荷電していることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の染毛剤組成物。

【請求項11】 前記粉末が前記第1剤に含有されていて、シリカゾルであることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の染毛剤組成物。

【請求項12】 前記粉末が前記第2剤に含有されていて、その系で粉末表面がプラスに荷電していることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の染毛剤組成物。

【請求項13】 前記粉末が前記第2剤に含有されていて、アルミナゾルであることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の染毛剤組成物。

【請求項14】 前記粉末が前記第2剤に含有されていて、アルミナ被覆シリカゾルであることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の染毛剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は染毛剤組成物に関する。さらに詳しくは、毛髪への染色性が良好で、染毛後の毛髪の感触に優れた染毛剤組成物に関し、特に白髪の染毛あるいは明度の高い染毛、いわゆるおしゃれ染めに

好適に用いられる染毛剤組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】酸化染毛剤は染毛剤の中で最も広く使用されているもので、酸化染料が毛髪中に浸透して酸化重合し、発色することにより毛髪を化学的に染色するので、染毛効果が持続するのが特徴である。

【0003】酸化染毛剤の剤型としては、酸化染料を含む第1剤と酸化剤を含む第2剤とを使用時に混合して用いる2剤型が多いが、粉末剤を使用時に水に溶解して用いる1剤型や、3剤以上の多剤型も存在する。

【0004】酸化染毛剤等の染毛剤は、使用時に毛髪に保持されやすくし、毛髪からたれ落ちるのを防止するため適度の粘度を有することが要求される。このため、染毛剤は、乳化系として調製されたり、濃厚な界面活性剤水溶液による増粘型として調製されたりすることが多い。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、乳化系や界面活性剤水溶液による増粘型は、界面活性剤の存在により、染料が毛髪へ浸透するのが妨げられるため、染着性が悪いという欠点があった。

【0006】また、第1剤が含有する酸化染料は安定性が低く、経時で染料が酸化し、第1剤が変色してしまうという欠点があった。

【0007】さらに、第1剤が含有する酸化染料を酸化するために、第2剤に多量の過酸化水素などの酸化剤を配合する必要があるが、皮膚に対して刺激性を有するという問題点があった。

【0008】本発明者等は、上記問題点を鑑み鋭意研究した結果、粉末を染毛剤に添加することによって、染毛効果が高まり、過酸化水素の減量が可能となることから皮膚への刺激が大いに緩和され、第1剤の酸化防止効果、増粘効果及び毛髪に対する濡れ性が向上し、上記問題点が解決されることを見出し本発明を完成するに至った。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、染料を含む第1剤及び／又は酸化剤を含む第2剤が、粉末を含有することを特徴とする染毛剤組成物を提供するものである。

【0010】また、本発明は、上記染料が酸化染料及び／又は直接染料であること特徴とする上記記載の染毛剤組成物を提供するものである。

【0011】さらに、本発明は、上記酸化剤が過酸化水素であること特徴とする上記記載の染毛剤組成物を提供するものである。

【0012】また、本発明は、上記第1剤と第2剤を混合して使用する場合のpHが5～12となることを特徴とする上記記載の染毛剤組成物を提供するものである。

【0013】さらに、本発明は、上記粉末が平均粒径2

00nm以下の微粒子であることを特徴とする上記記載の染毛剤組成物を提供するものである。

【0014】また、本発明は、上記粉末が平均粒径20nm以下の微粒子であることを特徴とする上記記載の染毛剤組成物を提供するものである。

【0015】さらに、本発明は、上記粉末が金属酸化物又は粘土鉱物であることを特徴とする上記記載の染毛剤組成物を提供するものである。

【0016】また、本発明は、上記粉末がゾルであることを特徴とする上記記載の染毛剤組成物を提供するものである。

【0017】さらに、本発明は、上記ゾルがシリカゾル又はアルミナゾルであることを特徴とする上記記載の染毛剤組成物を提供するものである。

【0018】また、本発明は、上記粉末が上記第1剤に含有されていて、その系で粉末表面がマイナスに荷電していることを特徴とする上記記載の染毛剤組成物を提供するものである。

【0019】さらに、本発明は、上記粉末が上記第1剤に含有されていて、シリカゾルであることを特徴とする上記記載の染毛剤組成物を提供するものである。

【0020】また、本発明は、上記粉末が上記第2剤に含有されていて、その系で粉末表面がプラスに荷電していることを特徴とする上記記載の染毛剤組成物を提供するものである。

【0021】さらに、本発明は、上記粉末が上記第2剤に含有されていて、アルミナゾルであることを特徴とする上記記載の染毛剤組成物を提供するものである。

【0022】また、本発明は、上記粉末が上記第2剤に含有されていて、アルミナ被覆シリカゾルであることを特徴とする上記記載の染毛剤組成物を提供するものである。

【0023】以下に本発明の構成を詳述する。本発明に使用される粉末は、染毛剤組成物の第1剤及び／又は第2剤に配合されるが、微粒子の粉末を配合することが好ましく、その平均粒径は、200nm以下または100nm以下、さらには20nm以下が好ましい。

【0024】粉末の種類は特に制限されないが、金属酸化物および金属水酸化物としては、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、シリカ、酸化鉄( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeO)、黄色酸化鉄、赤色酸化鉄、黒色酸化鉄、水酸化鉄、酸化チタン、低次酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化クロム、水酸化クロム、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、ヒドロキシアパタイトや、これらの2種以上の組合せによる複合酸化物および複合水酸化物であり、シリカアルミナ、チタン酸鉄、チタン酸コバルト、アルミン酸コバルトなどが例示される。また、炭酸塩鉱物であるCaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、FeCO<sub>3</sub>、Mn

CO<sub>3</sub>、ZnCO<sub>3</sub>、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Cu(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、硫酸塩鉱物であるBaSO<sub>4</sub>、SrSO<sub>4</sub>、PbSO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、CaSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>、KAl<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、KFe<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、リン酸塩鉱物であるYPO<sub>4</sub>、(Ce, La)PO<sub>4</sub>、Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O、Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F、Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl、Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH、Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>(F, OH)、金属窒化物である窒化チタン、窒化ホウ素、窒化クロム、窒化ケイ素、金属炭化物である炭化ケイ素、金属である金、銀、さらにカーボンブラック、モリブデナイト、グラファイト等が挙げられる。ケイ酸塩鉱物としては、フィロケイ酸塩鉱物(例えば、カオリン族、モンモリロナイト族、粘土雲母族、緑泥石族、蛇紋石)およびテクトケイ酸塩鉱物(例えば、ゼオライト族)であり、パイロフィライト、タルク、緑泥石、クリソタイル、アンチゴライト、リザダイト、カオリナイト、デッカイト、ナクライト、ハロサイト、モンモリロナイト、ノントロナイト、サボナイト、ソーコナイト、ベントナイトおよびソーダ沸石、中沸石、スコレス沸石、トムソン沸石等のソーダ沸石族、輝沸石、束沸石、剥沸石等の輝沸石族、および方沸石、重十字沸石、灰十字沸石、菱沸石、グメリン沸石等のゼオライトなどが例示される。これらの、フィロケイ酸塩鉱物は層間に有機カチオンが入り込んでいても良いし、アルカリ金属、アルカリ土類金属イオンで置換されていても良い。また、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、アクリルポリマー、ポリメチルメタクリル酸パウダー、微結晶セルロース等の樹脂粉末も挙げられる。なかでも、金属酸化物又はケイ酸塩鉱物が好ましい。また、2種類以上の粉末を適宜配合することも出来る。

【0025】また、本発明に使用する微粒子の粉末としては、コロイド状のゾルが配合しやすく、ゾルは、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化鉄、亜鉛華、二酸化チタンなどの金属酸化物や金、銀などの金属などのゾルであれば何でも配合できるが、入手のしやすさから金属酸化物のゾルが好ましく、シリカゾル、アルミナゾル、アルミナ被覆シリカゾル等が好ましく使用される。

【0026】ゾルを形成する粉末は金属酸化物および金属の2種類以上が混合されていても良く、また、アルミナ被覆シリカ等のように金属酸化物および金属の2種類以上が複合化されていても良い。

【0027】ゾルの製造方法は従来行われている方法のいずれを用いても良い。例えば、シリカゾルを例にとると、金属ケイ素、水ガラスまたはアルコキシシランなどを用いて、まずケイ酸の溶液を生成させ、つぎにこのケイ酸の重合によりコロイドサイズのシリカ粒子に成長させ、このコロイド粒子がゲル化しないための安定化処理を行い、20〜50重量%濃度まで濃縮する。具体的には、

テトラメトキシシランを水と塩酸またはアンモニアで加水分解したり、水ガラスを水で希釈し水素型陽イオン交換樹脂によってナトリウムイオンを除去し、活性ケイ酸水溶液を生成させる。これに微量の水酸化ナトリウムを加えて熱熱成すると塩基側のシリカゾルとなる。こうしたゾルは酸性側および塩基性側のどちらであっても良い。このような方法を他の金属酸化物等で行って任意のゾルを得ることが出来る。

【0028】市販のものとしては、日産化学工業社製のスノーテックスS、N、30などの他、触媒化成工業社製、デュボン社製などがある。

【0029】ゾルを形成する粉末の平均粒径は、上述の如く、200nm以下、100nm以下、20nm以下の粉末が好ましいが、平均粒径の下限については特に制限はない。しかしながら、1nm以下の粉末は入手が困難である。

【0030】粉末粒子の表面は有機基で置換されていて良い。

【0031】本発明に用いる粉末の配合量は、第1剤又は第2剤の全量に対して、通常、0.1～30重量%、好ましくは1～20重量%である。ゾルを配合した場合においては、その固形分として0.1～30重量%、好ましくは1～20重量%である。0.1重量%未満ではその効果が発揮されず、30重量%より多く配合するとゲル化等の問題が生じる。

【0032】ゾルを配合する場合においては、通常ゾルは、水溶液または多価アルコールの分散液として配合される。

【0033】本発明の対象となる染毛剤組成物は、特に限定されるものではなく、種々の剤型のものが対象となる。好ましくは、酸化染料と酸化剤との組合せからなる2剤型のものであるが、粉末剤で使用時に水と混合して用いる1剤型の染毛剤組成物及び3剤以上の多剤型の染毛剤組成物も本発明の範囲に含まれる。

【0034】2剤型の染毛剤組成物の場合、第1剤と第2剤との混合比は、通常重量比で第1剤：第2剤＝1：1であることが多いが、本発明においては、垂れ落ちや使用性、染着性、使用感等に於いて不都合がない限り特に限定されるものではない。

【0035】本発明に使用される染料としては、例えば、酸化染料と呼ばれる5-アミノオルトクレゾール（別名 パラアミノオルトクレゾール）、2-アミノ-4-ニトロフェノール、2-アミノ-5-ニトロフェノール、1-アミノ-4-メチルアミノアントラキノン、3,3'-イミノジフェノール、塩酸2,4-ジアミノフェノール、塩酸トルエン-2,5-ジアミン、塩酸ニトロパラフェニレンジアミン、塩酸パラフェニレンジアミン、塩酸N-フェニルパラフェニレンジアミン、塩酸メタフェニレンジアミン、オルトアミノフェノール、酢酸N-フェニルパラフェニレンジアミン、1,4-ジアミノアントラキノン、2,6-ジアミノピ

リジン、ジフェニルアミン、トルエン-2,5-ジアミン、トルエン-3,4-ジアミン、ニトロパラフェニレンジアミン、パラアミノフェニルスルファミン酸、パラアミノフェノール、パラニトロオルトフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、パラメチルアミノフェノール、N,N'-ビス（4-アミノフェニル）-2,5-ジアミノ-1,4-キノンジイミン（別名 バンドロフスキーベース）、2-ヒドロキシ-5-ニトロ-2',4'-ジアミノアゾベンゼン-5-スルホン酸ナトリウム（別名 クロムブラウンRH）、N-フェニルパラフェニレンジアミン、メタアミノフェノール、メタフェニレンジアミン、硫酸5-アミノオルトクレゾール（別名 硫酸パラアミノオルトクレゾール）、硫酸2-アミノ-5-ニトロフェノール、硫酸オルトアミノフェノール、硫酸オルトクロルパラフェニレンジアミン、硫酸4,4'-ジアミノジフェニルアミン、硫酸トルエン-2,5-ジアミン、硫酸ニトロパラフェニレンジアミン、硫酸パラアミノフェノール、硫酸パラニトロオルトフェニレンジアミン、硫酸パラニトロメタフェニレンジアミン、硫酸パラフェニレンジアミン、硫酸パラメチルアミノフェノール、硫酸メタアミノフェノール、硫酸メタフェニレンジアミン、及び直接染料と呼ばれるビクリン酸、ビクラミン酸、及び植物染料と呼ばれるヘマティン、タンニン酸、カテコール、レゾルシン等の芳香族多価アルコールが挙げられる。本発明においては、酸化染料又は直接染料を用いるのが好ましい。

【0036】上記の染料は所望の染毛色に応じて適宜使用される。染料の配合量は、通常、染料を配合する第1剤全量に対して、0.001～10重量%であり、好ましくは0.01～5重量%である。

【0037】染毛剤組成物のpHは、使用時に、5～12になることが好ましい。染毛剤組成物をアルカリ性とするにはアルカリ性のpH調整剤を配合する。このpH調整剤の具体例としては、通常、アンモニア水、モノエタノールアミン等のアルカノールアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリが挙げられる。また、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、リン酸第一アンモニウム、リン酸第二アンモニウム等の無機アンモニウム塩等も使用可能である。なお、pHは、pH調整剤を第1剤と第2剤の混合前に配合しておくほかに、混合時に添加することにより調整することも可能である。この場合、混合時とは、混合中もしくは混合後のことをいうが、混合中に配合するのが好ましい。

【0038】本発明で使用される酸化剤としては、例えば、過酸化水素、過硫酸塩、過ホウ酸塩、臭素酸塩、過ヨウ素酸塩、過酸化尿素等が挙げられる。

【0039】本発明の染毛剤組成物は本発明の効果が損なわれない範囲で、通常染毛剤に用いられる他の成分も配合することが可能である。例えば、グリセリン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチ

レングリコール、コンドロイチン硫酸塩、ヒアルロン酸塩、ジグリセリン、1, 3-ブチレングリコール、ソルビトール等の保湿剤、ラノリン、スクワラン、流動パラフィン、ワセリン、高級脂肪酸、高級アルコール、トリグリセライド、エステル油等の油性成分、ジメチルシロキサン、メチルフェニルシロキサン、ジメチルシロキサン・メチル（ポリオキシエチレン）シロキサン共重合体、ゴム状ジメチルポリシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン等のシリコン類が挙げられる。また、チオグリコール酸塩、L-アスコルビン酸塩、亜硫酸水素塩、ハイドロサルファイト塩、亜硫酸塩等の酸化防止剤及び安定化剤を配合することも可能である。また、乳化剤として、両親媒性物質や界面活性剤を配合することも可能である。非イオン性界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のポリオキシエチレン系界面活性剤、オクチルグルコシド、オクチルポリグルコシド、イソステアリルグルコシド、イソステアリルマルトシド、イソステアリルポリグルコシド等のアルキルポリグルコシド類、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリンアルキルエーテル等のポリグリセリン系界面活性剤、マルチトールヒドロキシアルキルエーテル、ソルビトールアルキルエーテル等の糖アルコールエーテル類、脂肪酸ジエタノールアミド糖が挙げら

れ、高級脂肪酸塩類、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル類等のアニオン性界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルアミノオキサイド等のカチオン性界面活性剤、イミダゾリウムベタイン、ジメチルアルカロイルリジン等の両性界面活性剤、その他の界面活性剤を適宜使用できる。また、金属イオン封鎖剤及び防腐剤として、ヒドロキシエタノジホスホン酸塩類、フェナセチン、EDTAおよびその塩、パラベン類、錫酸塩類等を配合することも可能である。さらに、カルボキシメチルセルロース、カルボキシビニルポリマー、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、キサンタンガム、カラギーナン、アルギン酸塩、ペクチン、フェラーセン、アラビアガム、ガッチガム、カラヤガム、トラガントガム、カンテン末、ペントナイト、架橋性ポリアルキル酸塩等の増粘剤も、本発明の効果が損なわれない範囲で配合することができる。

#### 【0040】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。配合量はすべて重量%である。

【0041】「実施例1、2、3、4、5、6、比較例1」「表1」の配合組成により染毛剤を製造した。

#### 【表1】

(処方)	実施例						比較例
	1	2	3	4	5	6	1
第1剤							
パラフェニレンジアミン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
2, 4 ジアミノアニソール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
レゾルシン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
オレイン酸	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
ネオペンチレングリコール(10%)/オレイン酸	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
イソプロピルアルコール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
アンモニア水 (28%)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
水性シリカゾル(平均粒径5nm:20%)	25.0	-	-	-	-	-	-
水性シリカゾル(平均粒径8nm:20%)	-	25.0	-	-	-	-	-
水性シリカゾル(平均粒径15nm:20%)	-	-	25.0	-	-	-	-
水性シリカゾル(平均粒径50nm:20%)	-	-	-	25.0	-	-	-
水性シリカゾル(平均粒径65nm:20%)	-	-	-	-	25.0	-	-
水性シリカゾル(平均粒径85nm:20%)	-	-	-	-	-	25.0	-
酸化防止剤、金属イオン封鎖剤	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
イオン交換水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
第2剤							
過酸化水素水 (30%)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
リン酸緩衝液	pH3.0	pH3.0	pH3.0	pH3.0	pH3.0	pH3.0	pH3.0
	調整	調整	調整	調整	調整	調整	調整
金属イオン封鎖剤	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
メチルパラベン	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
イオン交換水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余

(製法) 各成分を攪拌混合した。

(処理方法及び結果) 第1剤：第2剤＝1：1の割合で混合した。これを白髪(化学的未処理毛)に対し、毛髪：試験液＝5g：20gの割合で塗布し、30℃、30分間放置後、30℃の温水ですすいだ。次いで、シャンプーし、乾燥して染色毛を得た。これを、分光光度色差計を用いて測色し、未処理の白髪を標準としたときの色差ΔEを算出した。その結果を「図1」に示す。図1から、

(処方)

第1剤	実施例7	実施例8	比較例2
パラフェニレンジアミン	2.0	2.0	2.0
オレイン酸	20.0	20.0	20.0
ビス-2-ヒドロキシエチルソルビタン			
アミン	9.0	9.0	9.0
ヒドロキシエチルソルビタンアミン	6.0	6.0	6.0
アロピレングリコール	12.0	12.0	12.0
イソプロパノール	10.0	10.0	10.0
モノエタノールアミン	1.0	1.0	1.0
酸化防止剤、金属イオン封鎖剤	適量	適量	適量
イオン交換水	残余	残余	残余

水性シリカゾル未添加の比較例に対し、実施例1～6ではいずれも色差ΔEが向上しており良好な染毛性を有しているが、特に平均粒径20nm以下のシリカゾルを配合した場合に色差ΔEが著しく向上することがわかる。

【0042】「実施例7、8、比較例2」以下の配合組成により染毛剤を製造した。ただし、アルミナゾルの粒子の大きさ(平均)は10×100nmのものを、アルミナ被覆シリカゾルは平均粒径が15nmのものをを用いた。

## 第2剤

過酸化水素水 (30%)	20.0	20.0	20.0
水性アルミナゾル (10%)	20.0	—	—
水性アルミナ被覆シリカゾル	—	20.0	—
リン酸緩衝液	pH3に調整	pH3に調整	pH3に調整
金属イオン封鎖剤	適量	適量	適量
メチルパラベン	適量	適量	適量
イオン交換水	残余	残余	残余

(製法) 各成分を攪拌混合した。

(処理方法及び結果) 実施例1～6及び比較例1と同じ方法で染色毛を調製し、測色した後、 $\Delta E$ を算出した。その結果、比較例2では、 $\Delta E$ が41.4であったのが、アルミナゾルを配合した実施例7では、 $\Delta E$ が51.8、アルミナ被覆シリカゾルを配合した実施例8では $\Delta E$ が50.2となり、いずれも濃く染色され、本発

明の染毛剤は従来の染毛剤より良好な染毛性を有していた。また、本発明の染毛剤は従来の染毛剤と比較して増粘していた。

【0043】「実施例9」以下の配合組成により染毛剤を製造した。ただし、シリカゾルの平均粒径は8nmのものを、アルミナゾルの粒子の大きさ(平均)は $10 \times 100$ nmのものをを用いた。

## (処方)

## 第1剤

パラフェニレンジアミン	実施例9
アンモニア水 (28%)	2.0
水性シリカゾル (20%)	10.0
酸化防止剤、金属イオン封鎖剤	25.0
イオン交換水	適量
	残余

## 第2剤

過酸化水素水 (30%)	20.0
水性アルミナゾル (10%)	20.0
リン酸緩衝液	pH3に調整
金属イオン封鎖剤	適量
メチルパラベン	適量
イオン交換水	残余

(製法) 各成分を攪拌混合した。

(処理方法及び結果) 実施例1～6及び比較例1と同じ方法で染色毛を調製し、測色した後、 $\Delta E$ を算出した。その結果、本発明の染毛剤は界面活性剤を配合しなくても増粘し、従来の染毛剤より良好な染毛性を有してい

た。

【0044】「実施例10、比較例3、4」以下の配合組成により染毛剤を製造した。ただし、シリカゾルの平均粒径は8nmのものをを用いた。

## (処方)

## 第1剤

パラフェニレンジアミン	実施例10	比較例3	比較例4
2,4-ジアミノアニソール	2.0	2.0	2.0
レゾルシン	1.0	1.0	1.0
オレイン酸	0.2	0.2	0.2
ポリオキシエチレン (10モル) オレイル	20.0	20.0	20.0
エーテル	15.0	15.0	15.0
イソプロピルアルコール	10.0	10.0	10.0
アンモニア水 (28%)	10.0	10.0	10.0
水性シリカゾル (20%)	35.0	—	—
酸化防止剤、金属イオン封鎖剤	適量	適量	適量
イオン交換水	残余	残余	残余

## 第2剤

過酸化水素水 (30%)	10.0	20.0	10.0
リン酸緩衝液	pH3に調整	pH3に調整	pH3に調整



金属イオン封鎖剤  
メチルパラベン  
イオン交換水

適量	適量	適量
適量	適量	適量
残余	残余	残余

(製法) 各成分を攪拌混合した。

(処理方法及び結果) 実施例1～6及び比較例1と同じ方法で染色毛を調製し、測色した後、 $\Delta E$ を算出した。その結果、比較例3では、 $\Delta E$ が40.5であったのが、過酸化水素を50%減量した比較例4では、 $\Delta E$ が36.5となり、染毛性が低下した。しかし、過酸化水素を50%減量し、シリカゾルを配合した実施例10では、 $\Delta E$ が40.3となり、従来の染毛剤と同等な染毛性を

有していた。従って、本発明の染毛剤は、従来の染毛剤の良好な染毛性をそのまま維持しつつ、過酸化水素の減量によって毛髪及び皮膚に対してよりマイルドな染毛剤であるといえる。

【0045】「実施例11」以下の配合組成により染毛剤を製造した。ただし、シリカゾルの平均粒径は13nmのものを用いた。

(処方)

第1剤

イソステアリン酸	15.0
POE(2EO)オレイルエーテル	15.0
イソプロピルアルコール	10.0
アンモニア水(28%)	10.0
パラフェニレンジアミン	1.0
レゾルシン	0.5
オルソアミノフェノール	0.5
アミノ変性シリコーン	1.0
(東レシリコーン社 SM-8702C)	
ケラチン蛋白加水分解物	0.5
水性シリカゾル(20%)	20.0
酸化防止剤・金属イオン封鎖剤	適量
イオン交換水	残余

第2剤

過酸化水素水(30%)	20.0
リン酸緩衝液	pH3に調整
金属イオン封鎖剤	適量
メチルパラベン	適量
イオン交換水	残余

(製法) 各成分を攪拌混合した。

(処理方法及び結果) 実施例1～6及び比較例1と同じ方法で染色毛を調製し、測色した後、 $\Delta E$ を算出した。その結果、本発明の染毛剤は従来の染毛剤より良好な染

毛性を有していた。

【0046】「実施例12」以下の配合組成により染毛剤を製造した。ただし、シリカゾルの平均粒径は50nmのものを用いた。

(処方)

第1剤

POE(1.5)アルキル(12、14)硫酸塩	15.0
ヤシ脂肪酸アミドプロピルベタイン	10.0
ウンデシルジメチルイミダゾリニウムベタイン	2.0
オレイン酸	3.0
カチオン化セルロースエーテル	1.0
(UCC社 ポリマーJR-400)	
パラフェニレンジアミン	1.0
レゾルシン	0.8
オルソアミノフェノール	0.3
メタフェニレンジアミン	0.1
1,3-ブチレングリコール	5.0
アンモニア水(28%)	12.0

モノエタノールアミン	1.0
水性シリカゾル(20%)	25.0
酸化防止剤・金属イオン封鎖剤	適量
イオン交換水	残余
第2剤	
過酸化水素水(30%)	20.0
リン酸緩衝液	pH3に調整
金属イオン封鎖剤	適量
メチルパラベン	適量
イオン交換水	残余

(製法) 各成分を攪拌混合した。

(処理方法及び結果) 実施例1～6及び比較例1と同じ方法で染色毛を調製し、測色した後、 $\Delta E$ を算出した。その結果、本発明の染毛剤は従来の染毛剤より良好な染

毛性を有していた。

【0047】「実施例13」以下の配合組成により染毛剤を製造した。ただし、シリカゾルの平均粒径は65nmのものを用いた。

(処方)

第1剤	
流動パラフィン	5.0
ステアリルアルコール	10.0
ラウリル硫酸ナトリウム	2.0
POE(20)セチルエーテル	2.0
オレイン酸	3.0
カルボキシビニルポリマー	0.5
アンモニア水(28%)	10.0
パラフェンレンジアミン	1.0
レゾルシン	0.5
水性シリカゾル(20%)	25.0
酸化防止剤・金属イオン封鎖剤	適量
イオン交換水	残余
第2剤	
過酸化水素水(30%)	20.0
リン酸緩衝液	pH3に調整
金属イオン封鎖剤	適量
メチルパラベン	適量
イオン交換水	残余

(製法) 各成分を攪拌混合した。

(処理方法及び結果) 実施例1～6及び比較例1と同じ方法で染色毛を調製し、測色した後、 $\Delta E$ を算出した。その結果、本発明の染毛剤は従来の染毛剤より良好な染

毛性を有していた。

【0048】「実施例14」以下の配合組成により染毛剤を製造した。ただし、シリカゾルの平均粒径は13nmのものを用いた。

(処方)

第1剤	
流動パラフィン	2.0
セトステアリルアルコール	10.0
ベヘニルアルコール	5.0
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	3.0
オクチルドデカノール	2.0
アンモニア水(28%)	10.0
パラフェニレンジアミン	1.0
オルソアミノフェノール	0.5
水性シリカゾル(20%)	25.0
酸化防止剤・金属イオン封鎖剤	適量

イオン交換水  
第2剤  
過酸化水素水(30%)  
リン酸緩衝液  
金属イオン封鎖剤  
メチルパラベン  
イオン交換水

残余  
20.0  
pH3に調整  
適量  
適量  
残余

(製法) 各成分を攪拌混合した。

(処理方法及び結果) 実施例1～6及び比較例1と同じ方法で染色毛を調製し、測色した後、 $\Delta E$ を算出した。その結果、本発明の染毛剤は従来の染毛剤より良好な染毛性を有していた。

【0049】

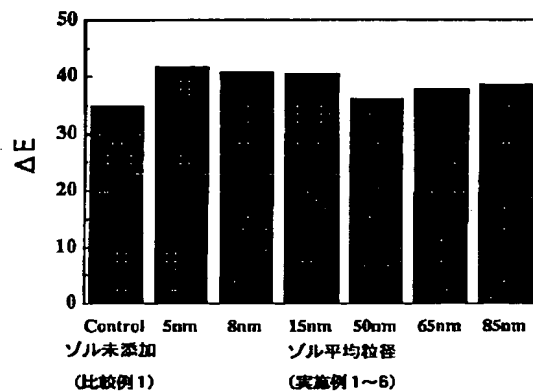
【発明の効果】本発明によれば、染毛効果が高く、皮膚

への刺激性が大いに緩和され、第1剤の酸化防止効果、増粘効果及び毛髪に対する濡れ性が向上した優れた染毛剤組成物を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～6及び比較例1の色差 $\Delta E$ を示すグラフである。

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.